

⑤1

Int. Cl. 2:

C 07 D 471/08

C 08 G 18/20

12

①9 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



DT 26 12 649 A 1

①1

# Offenlegungsschrift 26 12 649

②1

Aktenzeichen: P 26 12 649.8

②2

Anmeldetag: 25. 3. 76

④3

Offenlegungstag: 28. 10. 76

③0

Unionspriorität:

③2 ③3 ③1

15. 4. 75 Österreich A 2846-75

⑤4

Bezeichnung:

Verfahren zur katalysierten Herstellung von Polyurethanprepolymeren

⑦1

Anmelder:

Sika AG, vorm. Kaspar Winkler & Co., Zürich (Schweiz)

⑦4

Vertreter:

Bode, H., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 4030 Ratingen

⑦2

Erfinder:

Leu, Gerhard, Schlieren; Sulser, Ueli, Oberengstringen;  
Widmer, Jürg, Zürich; Goeth, Heinz, Bülach (Schweiz)

DT 26 12 649 A 1

Sika AG, vormals Kaspar Winkler & Co., Zürich (Schweiz)

-----

Verfahren zur katalysierten Herstellung  
von Polyurethanprepolymeren

-----

Bei der technischen Herstellung von Polyurethanprepolymeren aus Polyisocyanaten und Verbindungen mit aktiven H-Atomen, wie z.B. Polyolen, ist die Kontrolle der Reaktionsgeschwindigkeit problematisch.

Nach einem bekannten Verfahren wird die Reaktionsgeschwindigkeit dadurch verkürzt, dass man z.B. ein Diisocyanat/Polyol-Gemisch der gewünschten Zusammensetzung auf  $110^{\circ}$  -  $120^{\circ}\text{C}$  erwärmt und so lange bei dieser Temperatur hält, bis das Polyurethanprepolymer den gewünschten NCO-Wert besitzt oder bis alle Isocyanatgruppen verbraucht sind.

Die nach diesem Verfahren erzielte Verkürzung der Reaktionszeit erreicht in der Regel nicht das wirtschaftlich gewünschte Ausmass. Die für eine technisch interessante Verkürzung der Reaktionszeit notwendigen hohen Temperaturen bewirken nämlich unerwünschte Nebenreaktionen, welche zur Folge haben, dass die gewünschten Endwerte des Prepolymeren, wie z.B.

WR/st  
4.3.76

- 1 -

33 551

609844/1169

Viskosität, Lagerstabilität oder NCO-Wert bei Prepolymeren z.B. mit endständigen NCO-Gruppen, in einem weiten Bereich unkontrolliert schwanken.

Nach einem anderen bekannten Verfahren können für die Verkürzung der Reaktionszeit der Umsetzung von Polyisocyanaten mit Verbindungen mit aktiven H-Atomen Katalysatoren oder Gemische von Katalysatoren eingesetzt werden.

Bekannte Katalysatoren sind z.B. metallorganische Verbindungen, Metallhalogenide, Säuren, Basen oder tertiäre Amine. Eine Uebersicht über bekannte Katalysatoren wird u.a. von J.H. Saunders und K.C. Frisch in "Polyurethanes", Chemistry and Technology, Part I, S. 129-217, Interscience, New York, 1965, gegeben.

Die Verwendung von Katalysatoren bei der Herstellung von Polyurethanprepolymeren hat gegenüber dem zuerst erwähnten Verfahren den Vorteil, dass die Umsetzung z.B. eines Diisocyanates mit z.B. einem Polyol bei nur mässig erhöhten Temperaturen ablaufen kann, wodurch unerwünschte, durch hohe Reaktionstemperaturen bewirkte Nebenreaktionen zum grössten Teil unterdrückt werden können.

Die Verwendung von Katalysatoren bei der Herstellung von Polyurethanprepolymeren ist aber insofern problematisch, als sie nach Abbruch der Umsetzung weiter aktiv bleiben und z.B. NCO-terminierten Prepolymeren intermolekulare Reaktionen bewirken. Dadurch kann vor allem die Lagerstabilität derartiger Prepolymere so reduziert werden, dass sie nicht lagerfähig oder innerhalb kurzer Zeit nicht mehr verarbeitbar sind. Ein weiterer Nachteil dieses Verfahrens liegt darin, dass der im Prepolymer enthaltene, aktive Katalysator auch in den Produkten aktiv sein kann, welche mit diesem Prepolymer hergestellt worden sind, ohne dass diese Aktivität im gewünschten Masse kontrolliert werden könnte. Das Problem der Inaktivierung

von Katalysatoren ist noch nicht gelöst. Es wird zwar vorgeschlagen, z.B. basische Katalysatoren mit Säurechloriden wie p-Nitrobenzoylchlorid (W. Cooper, R.W. Pearson, S. Drake, Ind. Chemist 36, 121(1960) zu neutralisieren. Die Reaktionsprodukte dieser Neutralisation oder die bei der Neutralisation freiwerdenden Säuren können jedoch ihrerseits wieder als Katalysatoren wirken, so dass derart behandelte Prepolymere insgesamt nicht die erstrebte Verbesserung z.B. der Lagerstabilität aufweisen.

Es wurde nun gefunden, dass 1,4-Diazabicyclo [2.2.2] octan (Dabco, Triäthylendiamin), welches bekanntermassen ein sehr aktiver Katalysator mit breiter Anwendbarkeit für Isocyanatreaktionen ist, mit halogenierten Ätherderivaten, vorzugsweise mit Tetrabromäthan, zu einer thermisch stabilen Verbindung umgesetzt werden kann, welche in einem Polyurethanprepolymer unlöslich ist und selbst keine katalytischen Aktivität auf Isocyanatreaktionen mehr aufweist.

Das Produkt der Reaktion zwischen Dabco und Tetrabromäthan stellt eine farblose und kristalline Verbindung dar, die sich erst oberhalb von ca. 300°C zersetzt.

Aufgrund von n.m.r.spektroskopischen Daten (Singulett bei 4,80 ppm (2H); Singulett bei 3,20 ppm (12 H) und analytischer Untersuchungen handelt es sich bei dieser Verbindung um einen 1:1-Komplex von Dabco und Tetrabromäthan. Derartige Komplexe sind bisher in einem anderen Zusammenhang z.B. bei Hexamethylentetramin und Jodoform (T. Dahl, O. Hassel, Acta Chem. Scand. 22, 2036(1968) gefunden worden, während von Dabco nur ein Komplex mit einem Tetrahalogenmethan, nämlich Tetrabromkohlenstoff, bekannt geworden ist (J.P. Lorand, Tetrahedron Let. 27, 2511 (1971).

Die Bildung des Dabco Tetrabromäthankomplexes, welcher keine katalytischen Aktivitäten für Isocyanatreaktionen mehr aufweist, erfolgt dergestalt, dass z.B. einem auf eine bestimmte Temperatur aufgeheizten Diisocyanat-Polyol-Dabco-

Gemisch die berechnete Menge Tetrabromäthan zugefügt wird, worauf sich in sehr kurzer Zeit der beschriebene 1:1-Komplex bildet und entweder sofort oder nach kurzer Zeit ausfällt.

Dieses Verfahren macht es somit möglich, einen sehr aktiven Katalysator mit breiter Anwendbarkeit, nämlich Dabco, für die Herstellung von Polyurethanprepolymeren einzusetzen und im gewünschten Zeitpunkt, z.B. bei Erreichen eines bestimmten NCO-Wertes, mit Tetrabromäthan zu deaktivieren. Die Verkürzung der Reaktionszeit z.B. eines Diisocyanat-Polyolgemisches kann über die Reaktionstemperatur und über die Dabco-Konzentration gesteuert werden. Da sich der bei der Desaktivierung von Dabco gebildete 1:1-Komplex sofort nach der Zugabe von Tetrabromäthan bildet, kann die Isocyanat-Polyol-Reaktion innerhalb kurzer Zeit gestoppt werden.

Der im Reaktionsgemisch schwer lösliche Komplex kann z.B. durch Filtration aus dem Prepolymer entfernt werden. Das Kristallisat kann auch im Prepolymer gelassen werden, wobei es sich auch nach längerem Stehen nicht absetzt.

Die katalytische Wirkung von Dabco wird erhöht, wenn z.B. das Diisocyanat-Polyol-Gemisch wasserfrei ist. Dies kann durch Einsatz eines geeigneten Wasserentzugsmittels z.B. eines Silans, eines Monoisocyanats, eines Alkoholates oder anderer, bekannter Wasserentzugsmittel erreicht werden. Bei der Herstellung von Polyurethanprepolymeren mit gegenüber NH-Gruppen reaktiven Endgruppen z.B. NCO-Gruppen erreicht man zusätzlich eine bessere Lagerstabilität, wenn die Bildung von Harnstoffgruppen möglichst unterdrückt wird.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern:

#### Beispiel 1

In einem Reaktionsgefäß wird eine Mischung aus 300g eines Polyätherglykols, 180g eines Propylenglykols und 54g Toluylldiisocyanat (TDI) unter Stickstoff auf 120° aufgeheizt und so lange gerührt, bis der NCO-Wert des Prepolymeren (Prepolymer 1) den Wert 1,57% erreicht hat. Reaktionsdauer: 120 Minuten.

609844/1169

Beispiel 2

In einem Reaktionsgefäß wird eine Mischung von 300g Polyätherglykol (Beispiel 1) und 180g Polypropylenglykol (Beispiel 1) mit 1,65g Toluylsulfonylisocyanat versetzt und innerhalb von 10 Minuten auf 50° erwärmt. Danach wird eine Lösung von 0,6g Dabco in 2g Azeton zugesetzt, 5 Minuten gerührt. Man fügt unter ständigem Rühren 54g TDI auf einmal zu. Dabei steigt die Reaktionstemperatur innerhalb von ca. 10 Minuten auf 80°C. Man erhält die Mischung so lange unter Rühren auf dieser Temperatur, bis der NCO-Wert des Prepolymeren (Prepolymer 2) den Wert 1,57 erreicht hat, fügt dann 1,86g Tetrabromäthan zu und rührt kurze Zeit weiter. Reaktionszeit: 90 Minuten.

Beispiel 3

Es wurde ein Prepolymer (Prepolymer 3) nach Beispiel 2 hergestellt, wobei das Polyolgemisch jedoch nicht mit Monoisocyanat getrocknet war. Alle anderen Bedingungen waren dieselben.

Beispiel 4

Die Prepolymere 1,2 und 3 wurden in dicht verschlossenen Kölbchen bei 60°C aufbewahrt und periodisch die Viskosität der Proben gemessen (Rheomat 15, Contraves A.G., Zürich).

Lagerung Tage	V i s k o s i t ä t [CP]		
	Prepolymer 1	Prepolymer 2	Prepolymer 3
0	14250	7200	10000
1	16600	8050	13000
2	20200	9700	15600
3	24100	10700	18000
4	27300	11700	19800
5	30500	12200	21200
6	34000	12900	22100
7	37000	13600	23000
8	39800	14100	24300
9	44000	14300	25500
10	48000	14400	26600
15	70000	15500	28200

#### Beispiel 5

Ein Gemisch aus 1100 g eines Polyäthylenglykols, 1000g eines Polypropylenglykols und 247,5g Toluyldiisocyanat wurde unter Rühren auf 50° erwärmt und mit einer Lösung von 1,5g Dabco in 5 ml Aceton versetzt. Danach wurde auf 80° erwärmt und so lange gerührt, bis das Prepolymer einen NCO-Wert von 1,8% aufwies. Die Reaktionsdauer betrug 50 Minuten.

#### Beispiel 6

Je 200g des Prepolymers von Beispiel 5 wurden mit: 466mg Tetrabromäthan (Probe 1), 450mg Tetrabrommethan (Probe 2) und 228 mg Dibrompropan (Probe 3) versetzt und in abgeschlossenen Gefäßen 7 Tage bei 60° aufbewahrt. Von diesen Proben wurde periodisch die Viskosität gemessen und mit derjenigen einer Probe ohne Zusatz verglichen (Probe 0):

-7-

Tage	V i s k o s i t ä t   i n			CP
	0	1	2	3
0	8000	8000	8000	8000
1	13000	11200	13200	13200
2	13600	11600	13800	14000
7	20000	14500	19800	15400
30	48000	17200	41500	22300

Tab. 2: Viskositätsverlauf von Prepolymeren



P a t e n t a n s p r ü c h e

-----

1. Verfahren zur Desaktivierung von 1,4-Diaza-bicyclo [2.2.2] octan (Dabco) als Katalysator für Isocyanatreaktionen, dadurch gekennzeichnet, dass Dabco mit Tetrabromäthan unter Bildung eines Komplexes zur Reaktion gebracht wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass anstelle von Dabco ein anderes aliphatisches oder cycloaliphatisches tertiäres Amin verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass anstelle von Tetrabromäthan als Inhibitor ein anderes Halogenderivat des Aethans verwendet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass anstelle von Tetrabromäthan als Inhibitor ein Halogenderivat des Methans eingesetzt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass gleichzeitig mit dem System Katalysator/Inhibitor ein wasserentziehendes Mittel angewendet wird.
6. Verwendung des Verfahrens gemäss Anspruch 1 zur Herstellung von Polyurethanprepolymeren mit freien, reaktiven Endgruppen aus Polyisocyanaten und Verbindungen mit aktiven H-Atomen.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**